

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **60-019030**
(43)Date of publication of application : **31.01.1985**

(51)Int.Cl. **B01F 17/42**
B01F 17/52

(21)Application number : **58-126188** (71)Applicant : **TOHO CHEM IND CO LTD**
(22)Date of filing : **13.07.1983** (72)Inventor : **NAKAMURA YOSHINOBU**
TANAKA AKIRA

(54) AMPHOTERIC SURFACE ACTIVE COMPOUND AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a compound showing excellent surface activity in a usually used salt form and capable of being used as a detergent, a penetrating agent, an emulsifier, dispersant, a blowing agent, a wetting agent or an antistatic agent, by preparing an amphoteric surface active compound represented by formula.

CONSTITUTION: An amphoteric surface active compound represented by formula

$RO(R'O)nCH_2C(OH)HCH_2-N(CH_2CH_2COO)-R''$ [wherein R is an 8W24C alkyl group or an alkenyl group, R' is an ethylene group or ethylene and propylene groups, (n) is an integer of 1W50 and R'' is a 5C or less alkyl group] is prepared. This amphoteric surface active compound is usually used in a salt form and shows excellent surface activity and used as a detergent, a penetrating agent, an emulsifier, a dispersant, a blowing agent, a wetting agent or an antistatic agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許序 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭60—19030

⑫ Int. Cl.
 B 01 F 17/42
 17/52

識別記号

厅内整理番号
 8317-4G
 8317-4G

⑬ 公開 昭和60年(1985)1月31日
 発明の数 2
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 両性界面活性化合物およびその製法

⑮ 特 願 昭58-126188
 ⑯ 出 願 昭58(1983)7月13日
 ⑰ 発明者 中村好伸
 船橋市咲ヶ丘1-16-3

⑱ 発明者 田中明

清瀬市松山3-21-4
 ⑲ 出願人 東邦化学工業株式会社
 東京都中央区日本橋蛎殻町1-
 14-9

明細書

1.発明の名称 両性界面活性化合物およびその製法

2.特許請求の範囲

以下記一般式



(ただしRは炭素数8~24のアルキル、アルケニル基、R'はエチレンまたはエチレンおよびプロピレン基、nは1~50の倍数、R[⊖]は炭素数5以下のアルキル基である)で表わされることを特徴とする両性界面活性化合物。

(当炭素数8~24の高級アルコール1モルにエチレンオキサイドまたはエチレンオキサイドおよびブロビレンオキサイドを1~50モル付加させたボリオキシアルキレンアルキルエーテルまたはボリオキシアルキレンアルケニルエーテル1モルにエビハロゲンヒドリン1モルを反応させ、末端OH基を-OC_nCH₂CH₂X[⊖]基(ただしXはハロゲン原子)と置換せしめ、次いで炭素数5以下のアルキルアミン1モルを反応させ、アルカリで処理し末端-

X基を-N-R[⊖]基(ただしR[⊖]は炭素数5以下のアルキル基)と、置換せしめ得られた化合物にアクリル酸低級アルコールエステルを付加した後、加水分解し、酸で中和することを特徴とする両性界面活性化合物の製法。

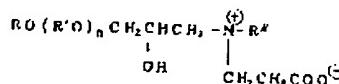
(3)一般式に於いてRがラクリル、ミリストル、トリデシル、炭素数11~15の混合アルキルおよびオレイル基、R'がエチレン基、nが3~10の時数、R[⊖]がメチル基であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の両性界面活性化合物。

3.発明の詳細な説明

本発明は新規な両性界面活性化合物およびその製法に関するものである。

近頃両性界面活性剤は広汎なpH範囲で界面活性を有しかもアニオン、非イオン、カチオンの例れのタイプの界面活性剤とも相容性を有することから各種分野で広く利用されるに至っている。

本発明者はかかる両性界面活性剤の有用性に着目し既に新規な両性界面活性剤の研究を行った結果、本発明に到達したもので、即ち本発明は下記一般式



(ただしBは炭素数6~24のアルキル、アルケニル基。R¹はエチレンまたはエチレンおよびブロピレン基、R²は1~5の数値、R³は炭素数3以下のアルキル基である)で表わされることを特徴とする兩性界面活性化合物。

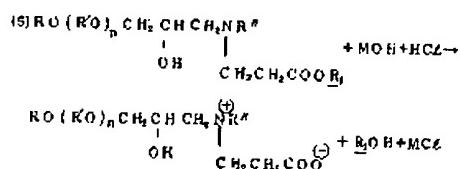
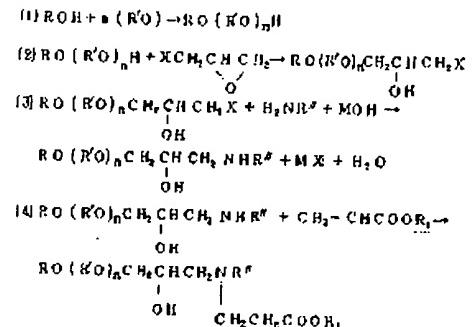
[2]炭素数8～24の高級アルコール】モル比ニチレンオキサイドまたはエチレンオキサイドおよびブロピレンオキサイドを1～6.0モル付加させたボリオキシアルキレンアルキルエーテルまたはボリオキシアルキレンアルケニルエーテル1モルにエビハロゲンヒドリン1モルを反応させ、末端の官能基を $-OCH_2CH(OH)CH_2X$ 基(但し X はハロゲン原子)と置換せしめ、次いで、炭素数5以下のアルキルアミン1モルを反応させ、アルカリで処理し末端 $-X$ 基を $-N-R^{\prime}H$ (ただし R' は炭素数5以下のアルキル基)と、置換せしめ得られた化合物にアクリル酸低級アルコールエステルを付加した後、加水分解し、酸で中和することを特徴とする。

新開60-19030(2)

界面活性化合物の製法。

(3)一般式において R がクワリル、ミリスチル、トリデシル、炭素数 11~15 の混合アルキル基およびオレイル基、R' がエチレン基、n が 3~10 の範囲、R''、R''' がメチル基であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の両性界面活性化合物を発明するものである。

本発明の両性界面活性剤の合成法を反応式で示すと下記の通りである。



(ただし R 、 R' 、 R'' および X は前記と同様 R は炭素数 5 以下のアルキル基、 X はハロゲン原子、 M は一価のアルカリ金属である。)

反応(1)は成素数8～24の高級アルコール、例えばオクタノール、デカノール、ラクリルアルコール、ミリスチルアルコール、セオルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、オレイルアルコール、成素数11～15のオキシ化合物アルコール、成素数12のセカンダリーアルコール、トリデシルアルコール、1モルに公知の方程式エテレンオキサイドまたはエテレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドを1～5モル付加させるものであるが、経済性および有用性の面からはラクリルアルコール、ミリスチルアルコール、オレイルアルコール、トリデシルアルコ

ル、炭素酸イソチラムのオキシ酸混合アルコール
1モル比エチレンオキサイドを3~10モル付加
させたものが好ましい。またプロピレンオキサイ
ドのみの付加物は有効性がない。

反応⑫はかくして得られた高級アルコールアルキレンオキサイド付加物1モルにエビハロゲンヒドリン、好ましくはエビクロルヒドリンまたはエビプロムヒドリン1モルをルイス酸性下常温または加温下40~140°Cで反応せしめる。

反応(1)は反応(2)で得られた末端ハロゲン化物とモル比アルキルアミン例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、好ましくはメチルアミン1モルを常温もしくは加压下、最もしくは加压下80～180℃で反応させ、次いで100℃以下でアルカリ例えば苛性カリ、苛性ソーダ1モルの水溶液を加え崩壊する水及び塩を除去する。

反応(4)および反応(5)にかけくして得られた三級アミン化合物1モノマーアクリル酸エチル側鎖はアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブ

特開昭60-19030(3)

ロビル、アクリル酸メチル、經濟的に好ましくはアクリル酸メチルを70~150gにて反応させ、次いで苛性ソーダ、苛性カリ等のアルカリ水溶液を100g以下で加え加水分解し、その後塩酸、硫酸等の無酸で中和することにより行われる。

反応(6)で得られた本発明の耐性界面活性剤は場合により脱水脱過を行うことによって精製品が得られる。

本発明の耐性界面活性剤はその精製品を得る時、何れもIRスペクトルで3470, 2930, 2870, 1640, 1600, 1470, 1270, 1100(cm^{-1})に吸収が認められる。

本発明の耐性界面活性剤は通常の形で使用され過れた界面活性を示し、洗浄剤、浸透剤、乳化剤、分散剤、発泡剤、緩衝剤および帶電防止剤などを使用される。

次に本発明の実施例を示す。

実施例1

ラウリルアルコール1モルにエチレンオキサイド5モルを付加したポリ(5)オキシエチレンラウリル

エーテル1モル40gを順次シロコルベンに滴りBF₃エーテラート0.9gを加え70℃に昇温し搅拌しながらエピクロルヒドリン1モル92.5gを徐々に30分を要し滴下し後同温度で8時間搅拌した。その後140℃に昇温しN₂ガスを導入しBF₃エーテラートを留去し、常温で淡黄色液状、OHV 12.4M分7.1%の1-クロロ、2-ヒドロキシン、3-ラウリルオキシボリ(5)エチレンオキシプロパン1モル49.65gをオートクレープに保り、メチルアミン1モル31gを加え120℃に昇温し4時間搅拌させた後、冷却し順次シロコルベンに滴し60℃で苛性ソーダ40g水溶液100gを加え、後脱水が済し常温で淡黄色液状、アミン価1.13%のN-ラウリルオキシボリ(5)エチレンオキシヒドロキシプロピル-N-メチルアミン48.2gを得た。

更にこのアミン化合物0.5モル24.65gを順次シロコルベンに保り120℃でアクリル酸メチル0.5

モル8.6gを徐々に2時間を要し滴下しその後同温度で搅拌を行った。次に70℃に冷却し1ソブロビルアルコール60gおよび50g苛性ソーダ40gを加え、同温度で10時間搅拌させた後脱水163gを加えた。その後N₂ガスを導入し徐々に昇温し脱水的100℃で脱水脱過し脱水脱溶剤を行った後脱水し、常温で淡黄色液状水分0.05%、OHV 0.01%、N 2.4%、PH(1g)0.9のN-ラウリルオキシン(ポリ(5)エチレンオキシン)ヒドロキシプロピル-N-メチル、アラニン27.2gを得た。本品については後記のテストに供する。

実施例2

ミリスチルアルコール1モルにプロピレンオキサイド2モル、エチレンオキサイド5モルを付加したポリ(2)オキシプロピレンボリ(5)オキシエチレンミリスチルエーテル54.4gを順次シロコルベンに保りBF₃エーテラート0.6gを加え70℃に昇温し搅拌しながらエピクロルヒドリン1モル127gを徐々に30分を要し滴下し後同温度で8時間搅拌した。その後140℃に昇温しN₂ガスを導入し

搅拌した。その後120℃に昇温しBF₃エーテラートを留去し、常温で淡黄色液状、OHV 8.25、BF₃:11.7%のミリスチルボリ(2)オキシプロピレンボリ(5)オキシエチレンヒドロキシプロピルブロマイド67.1gを得た。

次いで冷却し70℃にてエチルアミン15gを加え同温度で10時間搅拌させアミン価が0となり反応終了を報告し、50℃にて冷却し苛性ソーダ40g水溶液24.1gを加え、脱水70℃にて脱水し済し、水分0.04%、アミン価8.83%のN-ミリスチルオキシン(ポリ(2)プロピレンオキシン)ボリ(5)エチレンオキシン)ヒドロキシプロピル、N-メチルアミン64.0gを得た。

更にこのアミン化合物0.5モル31.75gを順次シロコルベンに保り、120℃でアクリル酸エチル0.5モル3.0gを徐々に2時間を要し滴下しその後8時間搅拌で反応を行った。次に70℃に冷却し1ソブロビルアルコール60gおよび50g苛性ソーダ40gを加え同温度で10時間加水分解を行った後脱水18.3gを得た。その後N₂

特開昭60-19030(4)

ガスを導入し徐々に昇温し最終的に110℃迄昇温し脱水剤溶剤を行なう様脱水剤で成色褪色。
残状水分0.04%, C₂: 0.00%, N: 1.98
又、PH(1g) 6.8のN-ミリスチルオキシ(ボリ(2)プロピレンオキシ)(ボリ(6)エチレンオキシ)ヒドロキシプロビル-N-メチルアラニン345
タを得た。本格については後記のナストに供する。

実施例3~18

実施例1および実施例2と同様に表1の如く実施例3~15を合成した。これらについては後記のナストに供する。

実施例で得られた合成功物の溶解性と界面活性について表2の通り実施例1~15の合成功物は何れも焼れた界面活性剤である。

表1 実施例3~18

実施例	出発高級アルコール	プロピレンオキサイド 付加モル数	エチレンオキサイド 付加モル数	エビクロルヒドリン 付加モル数	アルキルアミン 付加モル数	アクリル酸エステル 付加モル数	合成功物分析値			
							外観(20°C)	PDI(測定値)	N(%)	GPC
実施例3	セレイルアルコール			6	エビクロルヒドリン	アロキルアミン	赤褐色液体	69	1.85	0.02
* 4	セチルアルコール			8	エビクロルヒドリン	ブチルアミン	赤褐色ペースト状	68	1.79	0.01
* 5	ステアリルアルコール			5	エビクロルヒドリン	エチルアミン	赤褐色ペースト状	71	213	0.02
* 6	トリデシルアルコール (日清化学製)			7	エビクロルヒドリン	イソプロピルアミン	赤褐色液体	68	205	0.01
* 7	ラクリルアルコール			7.0	エビクロルヒドリン	メチルアミン	赤褐色液体	70	176	0.01
* 8	テカノール			8	エビクロルヒドリン	メチルアミン	赤褐色液体	70	267	0.03
* 9	ラクリルアルコール			14	エビクロルヒドリン	メチルアミン	赤褐色ペースト状	67	1.57	0.01
* 10	セチルアルコール			15	エビクロルヒドリン	メチルアミン	赤褐色ワックス	69	1.26	0.01
* 11	パノール (三共油化成)			5	エビクロルヒドリン	メチルアミン	赤褐色液体	68	249	0.02
* 12	イソブタノール (日本別研製)			5	エビクロルヒドリン	ブチルアミン	赤褐色液体	68	232	0.01
* 13	オレイルアルコール			6	エビクロルヒドリン	メチルアミン	赤褐色液体	67	224	0.01
* 14	セチルアルコール	5	10	エビクロルヒドリン	メチルアミン	アクリル酸メチル	赤褐色液体	65	1.33	0.01
* 15	ステアリルアルコール	5	8	エビクロルヒドリン	エチルアミン	アクリル酸メチル	赤褐色液体	67	1.28	0.03
* 16	ラクリルアルコール	6	5	エビクロルヒドリン	メチルアミン	アクリル酸メチル	赤褐色液体	65	1.66	0.01
* 17	トリデシルアルコール (日清化学製)	3	8	エビクロルヒドリン	メチルアミン	アクリル酸メチル	赤褐色液体	67	1.91	0.01
* 18	ミリスチルアルコール			15	エビクロルヒドリン	メチルアミン	アクリル酸メチル	69	1.37	0.02

特開昭60- 19030(5)

表 2 実施例1～18の溶解性と界面活性

実施例	溶 解 性					表面張力 dyne/cm
	蒸溜水	エタノール	1% NaOH	1% HCl	1%	
1	透明溶液	透明溶液	透明溶液	透明溶液	透明溶液	3.2
2	×	×	×	×	×	3.3
3	×	×	×	×	×	3.1
4	×	×	×	×	×	3.7
5	×	×	✓	✓	✓	4.0
6	×	✓	✓	✓	✓	3.6
7	✓	✓	✓	✓	✓	3.6
8	✓	✓	✓	✓	✓	3.3
9	✓	✓	✓	✓	✓	4.1
10	✓	✓	✓	✓	✓	4.2
11	✓	✓	✓	✓	✓	3.0
12	✓	✓	✓	✓	✓	3.2
13	✓	✓	✓	✓	✓	3.1
14	✓	✓	✓	✓	✓	3.4
15	✓	✓	✓	✓	✓	3.7
16	✓	✓	✓	✓	✓	3.3
17	✓	✓	✓	✓	✓	3.0
18	✓	✓	✓	✓	✓	4.1

溶解性は実施例1～18；1%、アスト液：99g

を混合し20℃での状態を示す。